

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201028

(43)Date of publication of application : 16.07.2002

(51)Int.Cl.

C01G 53/04
// H01M 4/58

(21)Application number : 2001-340183

(71)Applicant : TANAKA CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 06.11.2001

(72)Inventor : ITO HIROYUKI
USUI TAKESHI
SHIMAKAWA MAMORU
IIDA TOKUYOSHI

(30)Priority

Priority number : 2000337873 Priority date : 06.11.2000 Priority country : JP

(54) HIGH DENSITY NICKEL HYDROXIDE COPRECIPITATED WITH COBALT AND MANGANESE, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high density nickel hydroxide containing high content of cobalt and manganese which can be used as a positive electrode material for the lithium ion secondary cell with less cycle deterioration and constant high utilization at high temperature.

SOLUTION: This high density nickel hydroxide co-precipitated with cobalt and manganese is obtained by continuously supplying an aqueous nickel salt solution containing a cobalt salt and a manganese salt in a reactor under inert gas atmosphere or in the presence of a reducing agent, continuously growing crystals and continuously taking out the product having high density, especially ≥ 1.5 g/cc tapping density.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201028

(P2002-201028A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002. 7. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 1 G 53/04		C 0 1 G 53/04	4 G 0 4 8
// H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2001-340183(P2001-340183)	(71) 出願人	592197418 株式会社田中化学研究所 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10
(22) 出願日	平成13年11月6日(2001. 11. 6)	(72) 発明者	伊藤 博之 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株 式会社田中化学研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-337873(P2000-337873)	(72) 発明者	白井 猛 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株 式会社田中化学研究所内
(32) 優先日	平成12年11月6日(2000. 11. 6)	(74) 代理人	100091731 弁理士 高木 千恵 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル及びその製造方法に関する。

【解決手段】 反応槽内に、不活性ガス雰囲気中または還元剤存在下、コバルト塩およびマンガン塩を含むニッケル塩水溶液、錯化剤、並びにアルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことにより高密度、特にタッピング密度が1.5 g/cc以上である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項3】 タッピング密度が 1.5 g/cc 以上である高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケル。

【請求項2】 前記コバルトマンガング共沈水酸化ニッケルを $(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$ と表した場合に、 $1/10 \leq x \leq 1/3$ 、 $1/20 \leq y \leq 1/3$ であることを特徴とする請求項1に記載の高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケル。

【請求項3】 反応槽内に、不活性ガス雰囲気中または還元剤存在下、コバルト塩およびマンガング塩を含むニッケル塩水溶液、錯化剤、並びにアルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことを特徴とする請求項1に記載の高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケルの製造方法。

【請求項4】 前記還元剤がヒドラジンである請求項3に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、充放電サイクル特性、高温安定性に優れたリチウムイオン二次電池用の正極活物質原料たる高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケル及びその製造法に関するものである。

【0002】

【発明の属する技術分野】近年、リチウムイオン二次電池用の正極活物質としてのリチウムニッケル酸化物に他の成分を含ませて充放電サイクル特性、高温安定性を向上させる目的で、リチウムニッケル酸化物を製造する原料としての水酸化ニッケルに他の成分を含ませる試みがなされている（特開平10-316431）。しかしながら、これら従来の方法では、現在要求される十分な密度を有する他の成分としコバルト及びマンガングを含む水酸化ニッケル粒子を得ることは困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、上述の従来の製造法では、リチウムイオン二次電池の正極用としてはまだ不十分であり、高温下で、安定した高い利用率を持ち、サイクル劣化の少ない高コバルトおよびマンガングを含む密度水酸化ニッケルの開発が重要な課題となっている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決すべく鋭意研究し、水溶液中で不活性ガス雰囲気中または適当な還元剤の存在下、十分な攪拌を行いながら、コバルト塩およびマンガング塩を含むニッケル塩水溶液、錯化剤、並びにアルカリ金属水酸化物を連続供給して連続結晶成長させ、連続に取り出すことにより高密度のコバルトマンガング共沈水酸化ニッケルを得ることができることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は、高密度、特にタッピング密度が 1.5 g/cc 以上である高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケルに関す

る。また、前記コバルトマンガング共沈水酸化ニッケルを $(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$ と表した場合に、 $1/10 \leq x \leq 1/3$ 、 $1/20 \leq y \leq 1/3$ であることを特徴とする高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケルに関する。

【0005】さらには、本発明は、反応槽内に、不活性ガス雰囲気中または還元剤存在下、コバルト塩およびマンガング塩を含むニッケル塩水溶液、錯化剤、並びにアルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことを特徴とする高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケルの製造方法に関する。特に前記還元剤がヒドラジンであることを特徴とする方法に関する。また、本発明には、本発明にかかるコバルトマンガング共沈水酸化ニッケルを適当なリチウム塩と焼成することにより得られる $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ も含まれる。以下、本発明を実施の形態に照して説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケル

本発明にかかるコバルトマンガング共沈水酸化ニッケルは、高密度であることが特徴であり、具体的には 1.5 g/cc 以上である。さらに本発明にかかるコバルトマンガング共沈水酸化ニッケルの比表面積は $8 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、また図1に示されるように平均粒径は $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である球状である。他の成分としてのコバルト及びマンガングの含有量は特に制限はないが、 $(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$ と表した場合において、 $1/10 \leq x \leq 1/3$ 、 $1/20 \leq y \leq 1/3$ であることが好ましい。

【0007】製造方法

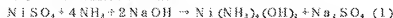
本発明にかかる前記コバルトマンガング共沈水酸化ニッケルの製造方法は、反応槽に十分な攪拌をしつつ、不活性ガス雰囲気中または還元剤の存在下、コバルト塩（コバルト(II)イオン）およびマンガング塩（マンガング(II)イオン）を含むニッケル塩水溶液と、錯化剤並びにアルカリ金属水酸化物をと連続的に供給し、連続結晶成長させ、得られた沈降物を連続に取り出すことにより、高密度のコバルト及びマンガングを共沈させた水酸化ニッケルを製造するものである。この時、反応槽内の塩濃度、錯化剤濃度、pH、温度を一定範囲内に維持することにより、結晶径、タッピング密度、比表面積、粒子径等の粉体特性が良く制御される。

【0008】即ち、 $(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$ と表した場合において、 $1/10 \leq x \leq 1/3$ 、 $1/20 \leq y \leq 1/3$ であり、タッピング密度が 1.5 g/cc 以上、比表面積が $8 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケルが得られる。前記高密度コバルトマンガング共沈水酸化ニッケルは、槽内の塩濃度を $50 \sim 200 \text{ mEq/cm}$ の範囲で $\pm 5 \text{ mEq/cm}$ に保持し、アンモニウムイオン濃度を $1 \sim$

10 g/Lの範囲で ± 0.5 g/L内に保持することが好ましい。又、反応pHを11.0〜13.0の範囲で ± 0.5 内に保持し、反応温度を25〜80℃の範囲で ± 0.5 ℃内に保持することが好ましい。塩濃度の調節剤としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。カルシウム塩としては、硫酸塩や酢酸塩やシュウ酸塩等が用いられる。

【0009】本発明にかかる製造方法は、特開平10-97856に記載の高密度水酸化ニッケルの製造方法に準じたものであるかさらに適当な還元剤を存在させることが特徴である。すなわち、通常十分な量が必要とされるこの際空気の巻き込み等により不安定なコバルト(II)イオンやマンガンの(II)イオンが部分的に酸化されることにより十分な高密度の生成物が得られない。かかる酸化を抑制するためには不活性ガス雰囲気下で、または還元剤を添加して製造を行う。添加される還元剤については特に制限はされないが、ヒドラジンの使用が好ましい。

【0010】また、一般に水溶液中より固体結晶を析出する際、その濃度勾配が大きいと微粒子の析出が多くなる。つまり、水溶液中より固体結晶を析出させるメカニズムは、水溶液が飽和状態→飽和状態→過飽和状態→結晶析出となる。粒子を成長させるには上記メカニズムをできるだけゆっくりスチームズに行う必要があり、そのためには、飽和状態付近の濃度勾配を小さく取る必要がある。ところが、ニッケルやコバルト、マンガンの水酸化物の溶解度曲線はpHに対し、非常に大きく変化する。つまり、水溶液中で、pHに対する金属イオンの濃*



【0013】

【実施例】実施例1

250φプロベラタイプの攪拌羽根2枚を備えた攪拌槽とオーバフローパイプを備えた500Lの円筒形反応槽に水を450L入れた後、pHが12.6になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え50℃に保ち320 rpmの速度にて攪拌を行った。次に1.7 mol/L硫酸ニッケル液と1.5 mol/L硫酸コバルト液と1.1 mol/L硫酸マンガンを水溶液を体積比35:20:9の割合で混合した混合液を200 cc/分、6 mol/L硫酸アンモニウム溶液を83 cc/分、1 wt%ヒドラジン水溶液を10 cc/分の流量にて同時に反応槽に連続的に添加した。さらに反応槽内の溶液がpH12.6になるように30%水酸化ナトリウムを断続的に加えコバルトマンガん共沈水酸化ニッケル粒子を形成させた。

【0014】反応槽内で定常状態になった120時間後にオーバフローパイプよりコバルトマンガん共沈水酸化ニッケル粒子を連続的に24時間採取し水洗後、濾過し100℃にて15時間乾燥し、Ni:C:O:Mn=6

*濃度勾配が非常に大きい、従って、通常の方法では微粒子の生成しが望めない。本発明においては、金属イオンをアンモニウム錯塩とすることにより、水溶液中でのpHに対する金属イオンの濃度勾配を小さくし粒子の成長を行った。

【0011】さらにpHをコントロールするだけでは、アンモニアの分解や蒸発により液中のアンモニウムイオン濃度が変化する。アンモニウム錯塩から生じる結晶核の発生が不安定になる。液中のアンモニウムイオン濃度をコントロールすることによって初めて結晶核の発生が一定となり、粒子の成長度が揃ったものとなる。上記メカニズムの状態を保持するには、必要とする金属イオン量に見合うアンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を常に必要とするため、反応工程は連続とすることが好ましい。ここで、攪拌速度を早くすることにより、粒子同士の研究作用が合わさり、研削・成長を繰り返しながら、流動性の伴う球状の高密度粒子が得られることとなる。

【0012】なお、本発明における反応で使用された精化剤であるアンモニウムイオン供給体は、反応式(1)、(2)で表されるごく、反応中間体として使用されるものである。ニッケル塩、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物をそれぞれ硫酸ニッケル、アンモニア、水酸化ナトリウムの場合を示す(式を単純にするため、コバルト マンガンは省いたが同じようにアンモニウム錯塩を繰返す)。式から明らかなように、4当量以上のアンモニアは必要なく、せいぜい0.5当量程度あればよい。

0:30:10であるコバルトマンガん共沈水酸化ニッケル乾燥粉末を得た。得られたアンモニウム共沈水酸化ニッケル粉末のタッピング密度を以下のように測定した。
試料の調整：上で得られたコバルトマンガん共沈水酸化ニッケル粉末を以下のように使用した。

【0015】20 mLセル[C]の質量を測定し[A]、4.8 meshのフレイで結晶をセルに自然落下して充填した。4 cmスプーサー装着の株式会社セイシン企業製、「TAP DENSER KYT3000」を用いて200回タッピング後セルの質量[B]と充填容積[D]を測定した。次式により計算した。

$$\text{タッピング密度} = (B - A) / D \quad \text{g/ml}$$

$$\text{かさ密度} = (B - A) / C \quad \text{g/ml}$$

$$\text{測定結果：タッピング密度} = 1.91 \text{ g/cc}$$

【0016】実施例2

硫酸ニッケル液、硫酸コバルト液、硫酸マンガンを体積比30:20:18の割合で混合し、コバルトマンガん共沈水酸化ニッケル粒子を形成させる反応溶液のpH

を12.4とした他は実施例1と同様の条件でNi : Co : Mn = 50 : 30 : 20であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを製造しタッピング密度測定を行った。タッピング密度は1.71 g/ccであった。

【0017】実施例3

70φバドルタイプの攪拌羽根1枚を備えた攪拌機とオーバーフローパイプを備えた15Lの円筒形反応槽に水を13L入れた後、pHが10.9になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え50℃に保持し1000rpmの速度にて攪拌を行った。また、反応槽に窒素ガスを0.5L/分の流量にて連続的に供給し、反応槽内の雰囲気窒素雰囲気とした。次に1.7mol/L硫酸ニッケル液と1.5mol/L硫酸コバルト液と1.1mol/L硫酸マンガン水溶液をNi : Co : Mn = 1 : 1 : 1 (モル比) となるように混合した混合液を12cc/分、6mol/L硫酸アンモニウム溶液を1.2cc/分の流量にて同時に反応槽に連続的に添加した。さらに反応槽内の溶液がpH10.9になるように30%水酸化ナトリウムを断続的に加えコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させた。反応槽内が定常状態になった120時間後にオーバーフローパイプよりコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を連続的に24時間採取し水洗後、濾過し100℃にて15時間乾燥し、Ni : Co : Mn = 1 : 1 : 1であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル乾燥粉末を得た。タッピング密度は1.82 g/ccであった。

【0018】比較例1

250φプロベラタイプの攪拌羽根1枚を備えた攪拌機とオーバーフローパイプを備えた500Lの円筒形反応槽に水を450L入れた後、pHが12.6になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え50℃に保持し350rpmの速度にて攪拌を行った。次に1.7mol/L硫酸

ニッケル液と1.5mol/L硫酸コバルト液と1.1mol/L硫酸マンガン水溶液を体積比35 : 20 : 9の割合で混合した混合液を200cc/分、6mol/L硫酸アンモニウム溶液を63cc/分の流量にて同時に反応槽に連続的に添加した。さらに反応槽内の溶液がpH12.6になるように30%水酸化ナトリウムを断続的に加えコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させた。反応槽内が定常状態になった120時間後にオーバーフローパイプよりコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を連続的に24時間採取し水洗後、濾過し100℃にて15時間乾燥し、Ni : Co : Mn = 60 : 30 : 10であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケル乾燥粉末を得た。タッピング密度は1.40であった。

【0019】比較例2

硫酸ニッケル液、硫酸コバルト液、硫酸マンガン液を体積比30 : 20 : 18の割合で混合し、コバルトマンガン共沈水酸化ニッケル粒子を形成させる反応槽のpHを12.4とした他は比較例1と同様の条件でNi : Co : Mn = 50 : 30 : 20であるコバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを製造しタッピング密度測定を行った。タッピング密度は1.33 g/ccであった。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、反応槽内に、不活性ガス雰囲気中または還元剤存在下、コバルト塩およびマンガン塩を含むニッケル塩水溶液、錯化剤、並びにアルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことにより高密度、特にタッピング密度が1.5 g/cc以上である高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる高密度コバルトマンガン共沈水酸化ニッケルの電子顕微鏡写真である。

【図1】



×5.0k 0077 15kV 10 μm

フロントページの続き

(72)発明者 錦川 守

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

(72)発明者 飯田 得代志

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

Fターム(参考) 4G04S AA03 AB02 AC06 AD06 AE05
5H05G AA02 AA07 BA17 CA08 CA09
HA02 HA08